

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08F 8/32, C02F 1/56		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/18026 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. November 1991 (28.11.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE91/00403		(72) Erfinder: DIETRICH, Klaus (verstorben).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Mai 1991 (14.05.91)		(74) Gemeinsamer Vertreter: INSTITUT FÜR POLYMEREN-CHEMIE "ERICH CORRENS"; Patentbüro, Kantstr. 55, D-1530 Teltow-Seehof (DE).	
(30) Prioritätsdaten: AP C08F/340 809-7 18. Mai 1990 (18.05.90) DD P 40 16 543.4-44 18. Mai 1990 (18.05.90) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.	
(71) Anmelder (nur für US): DIETRICH, Ina (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; DIETRICH, Michael (Erbe des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Bodestr. 2 d, D-1530 Teltow (DE). DIETRICH, Axel (Erbe des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Sedanstr. 41, D-7900 Ulm (DE).		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR POLYMEREN-CHEMIE "ERICH CORRENS" [DE/DE]; Kantstr. 55, D-1530 Teltow-Seehof (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : GOHLKE, Ulrich [DE/DE]; Dobrowolskistr. 30, D-1597 Potsdam (DE). OTTO, Andreas [DE/DE]; Wiesenstr. 7, D-1530 Teltow (DE). JOBMANN, Monika [DE/DE]; E.-E.-Kisch-Str. 91, D-1090 Berlin (DE). BISCHOFF, Carmen [DE/DE]; Ernst-Thälmann-Str. 117 d, D-1530 Teltow (DE). WOTZKA, Joerg [DE/DE]; Waltersdorferstr. 13, D-1183 Berlin (DE). STARKE, Wolfgang [DE/DE]; Kiehholzstr. 166 b, D-1195 Berlin (DE). ROTHER, Gudrun [DE/DE]; Hubertusstamm 75, D-1597 Postdam (DE). DAUTZENBERG, Herbert [DE/DE]; Isarstr. 88, D-1530 Teltow (DE).			

(54) Title: NOVEL ACRYLAMIDOXIM-ACRYLHYDROXAM ACID COPOLYMERS, PROCESS FOR MAKING THEM AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: NEUE ACRYLAMIDOXIM-ACRYLHYDROXAMSÄURE-COPOLYMERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention relates to novel acrylamidoxim-acrylhydroxam acid copolymers, a process for making them and their use as primary flocculation agents for water treatment. Using technically simple reaction methods, copolymers are obtained which are insoluble in water over a wide pH range and contain a high proportion of the amidoxim and hydroxam acid groups typical of the copolymer with a molar mass > 15,000. The copolymers of the invention are made by heating polyacryl nitrile with a hydroxyl amine solution set at a pH of 5.5 to 8 in the molar ratio 1:1 to 2.5:1 in the aqueous phase in the presence of 1.0 to 11.25 mol salt per mol PAN with mixing up to the reaction of at least 95 % of the nitrile groups, and then washed, isolated and dried in the known way, and taking the powder produced to the soluble state, if necessary by treatment with acid or alkali.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Primärflockungsmittel für die Wasserreinigung. Bei technisch einfacher Reaktionsführung werden Copolymere gewonnen, die in einem weiten pH-Bereich wasserunlöslich sind und einen hohen Anteil an den für das Copolymer charakteristischen Amidoxim- und Hydroxamsäure-Gruppen der Molmasse > 15 000 enthalten. Die erfindungsgemäßen Copolymere werden hergestellt, indem Polyacrylnitril mit einer Hydroxylaminlösung, die auf einen pH-Wert von 5,5 bis 8 eingestellt wurde, im Molverhältnis 1:1 bis 2,5:1 in wässriger Phase in Gegenwart von 1,0 bis 11,25 Mol Salz pro Mol PAN unter Durchmischung bis zum mindestens 95 %igen Nitrilgruppenumsatz erwärmt, anschließend in bekannter Weise gewaschen, isoliert und getrocknet und das entstandene Pulver ggf. durch Säure- oder Laugenbehandlung in den löslichen Zustand überführt wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

10 Neue Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere, Verfahren zu
ihrer Herstellung und ihre Verwendung

15 Die Erfindung betrifft neue Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-
Copolymere, die durch Umsetzung von Polyacrylnitril mit Hydro-
xylamin gewonnen werden und sich aufgrund ihrer Wasserun-
löslichkeit in einem weiten pH-Bereich vorteilhaft für die
Wasserreinigung einsetzen lassen.

20 In der Literatur wird die Synthese der Homopolymere des Acryl-
amidoxims und der Acrylhydroxamsäure durch polymeranaloge
Umsetzung beschrieben.

25 So erhält man nach F. Schouteden, Makromolekulare Chemie 27,
246 (1958), reines Polyacrylamidoxim durch Reaktion von nie-
dermolekularem Polyacrylnitril (PAN) (Molmasse < 15 000) mit
Hydroxylamin in Dimethylformamidlösung. Die Amidoximgruppen
können in nachgeschalteten sauren Hydrolysereaktionen zu Poly-
merstrukturen mit 25 Mol-% Hydroxamsäure-, 46,5 Mol-% Amid-
und 28,5 Mol-% Carboxylgruppen oder zu einem Polymer mit 25
30 Mol-% Amidoxim-, 21,5 Mol-% Amid- und 53,5 Mol-% Carboxylgrup-
pen umgewandelt werden (BE-PS 541 496, US-PS 3 063 950, US-PS
3 063 951). Die so hergestellten Acrylamidoxim-Polymere sind
aufgrund ihrer relativ niedrigen Molmasse in verdünnten Säuren
und Laugen löslich, jedoch bleiben ihnen wesentliche, an hohe
35 Molmassen gebundene Einsatzgebiete verschlossen. Auch hochmo-
lekulares PAN ($\eta = 2,5 \text{ ml/g}$; DMF; 25 °C) lässt sich mit aus
seinem Hydrochlorid freigesetztem Hydroxylamin in Dimethyl-
formamidlösung zu Polyacrylamidoxim umsetzen (F. Schouteden,
Makromolekulare Chemie 24, 25 (1957)), jedoch sind diese Poly-
40 mère nach der Trocknung in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln
unlöslich, quellen in verdünnten wäßrigen Lösungen von Alka-
lien oder Säuren und lassen sich nur in Schwefelsäure lösen.

45 Reine Polyacrylhydroxamsäure wird durch Umsetzung von Car-
bonylverbindungen (Carbonamide, Carbonsäuren, Carbonsäurehalo-
genide, Carbonsäureester) mit Hydroxylamin in organischen
Lösungsmitteln, vorzugsweise Alkoholen, erhalten (US-PS

4 587 306, FR-PS 2 476 113, EP-PS 0 104 970). Da diese Umsetzung i.A. stark alkalische Bedingungen erfordert, ist jedoch eine Hydrolyse sowohl des Ausgangsstoffes als auch des Reaktionsproduktes nicht auszuschließen.

5

Die Hydrolyse von Acrylamidoxim-Polymeren in kalter Salzsäure (15-37 %) zu Hydroxamsäurestrukturen wurde in US-PS 3 345 344 beschrieben. Bei dieser Verfahrensweise entstehen aufgrund der hohen Acidität des Reaktionsmediums Acrylsäureeinheiten durch Weiterhydrolyse der gebildeten Hydroxamsäuregruppen.

10

Die Umsetzung von Polyacrylnitril mit Hydroxylamin führt zur Bildung von Acrylamidoximstrukturen. Sie wird z.B. an Fasern vorgenommen, um solche Eigenschaften wie die Anfärbarkeit sowie die chemische und thermische Beständigkeit zu verbessern (DD-PS 13 439, US-PS 2 959 574). Diese Reaktion darf jedoch nur bis zu geringen Umsätzen durchgeführt werden, da die textilen Eigenschaften der PAN-Fasern erhalten bleiben müssen.

20

Nach DE-OS 2 658 907 werden Fasern aus Acrylnitrilpolymerisaten durch Reaktion mit Hydroxylamin und folgender Behandlung mit starken bis mittelstarken Säuren schwer brennbar. Bei dieser Verfahrensweise entstehen sowohl in organischen als auch in anorganischen Medien unlösliche Polymere.

25

In DE-OS 2 724 259 wird die Flammfestmodifizierung von nitrilgruppenhaltigen Polymeren durch oberflächliche Behandlung mit Hydroxylamin und anschließende Komplexierung der Faser mit Metallen beschrieben. Hierbei entstehen ebenfalls unlösliche Produkte.

30

Nach US-PS 3 088 798 und 3 088 799 werden pulverförmige Acrylnitril-Polymeren mit der methanolischen Lösung von Hydroxylamin umgesetzt. Die Produkte sind zur Komplexbindung von Uran-, Gold- und Kupferionen geeignet. Sie enthalten Amidoximgruppen. Für die Anwendung als Ionenaustauscherharze sind ebenfalls Umsetzungen von vernetzten nitrilgruppenhaltigen Polymeren mit Hydroxylamin in wässriger und organischer Phase bekannt, die zu Produkten mit Amidoxim als komplexierender Gruppe führen (DE-PS 1 069 130, DE-OS 3 630 935, JP-OS 56/053, JP-OS 58/059 204, EP-PS 76 404). Aufgrund ihres für diesen Einsatzzweck nötigen Vernetzungsgrades, sind die Polymeren in wässrigen Lösungen quellbar und unlöslich in bekannten Lösungsmitteln.

40

Bei allen bisher bekannten Umsetzungen von nitrilgruppenhaltigen Polymeren mit Hydroxylaminsalzen, die in Molverhältnissen bis zu 2:1 Hydroxylamin:PAN erfolgten, wurde das Hydroxylamin in Form seiner Salze (Hydroxylammoniumchlorid, Hydroxylammoniumsulfat, Hydroxylammoniumacetat) im Reaktionsmedium (Wasser, Alkohol, Dimethylformamid) gelöst und durch Einstellen eines pH-Wertes >6 freigesetzt.

Dies bedeutet, daß die Ionenstärke im Reaktionssystem auf <2 Mol Salz/Mol PAN begrenzt wurde. Auf diese Art wurden in organischen Lösungsmitteln durch Hydroxylaminolyse von Nitriilen oder Carbonylverbindungen bisher entweder Acrylamidoxim- 5 oder Acrylhydroxamsäurehomopolymerisate erhalten.

Ziel der Erfindung sind neue hochmolekulare Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere und ein ökonomisch vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung dieser Copolymere, die in wäßrigen 10 Lösungen in einem weiten pH-Bereich unlöslich sind und Polyelektrolyteigenschaften aufweisen.

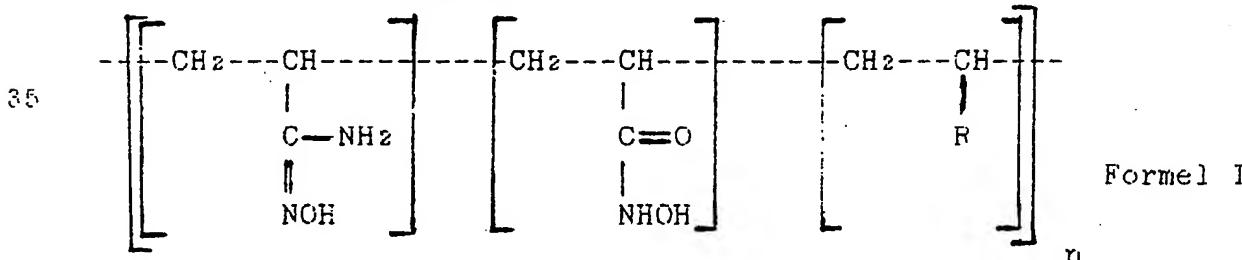
Die Aufgabe besteht darin, durch Polymermodifizierung von Polyacrylnitril oder Acrylnitril-Copolymeren mit Sulfonat- und/oder Estergruppen in technisch üblichen Konzentrationen 15 mit Hydroxylamin in wäßriger Phase in einer Einstufenreaktion unter technisch einfacher Reaktionsführung zu neuen, in wäßrigen Lösungen in einem weiten pH-Bereich unlöslichen hochmolekularen Copolymeren zu gelangen und eine Verwendung dieser Copolymere aufzuzeigen.

20 Die erfindungsgemäßen Copolymere weisen entsprechend der Struktur nach Formel I Acrylamidoxim- und Acrylhydroxamsäuregruppen in Anteilen von je 10 bis 90 Mol%, sowie gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen R auf, die auf die chemische Struktur des Ausgangspolymers zurückzuführen sind, wobei 25

R₁ = C≡N <5Mol% und/oder

R₂ = Ester- oder Sulfonatstrukturen 0,1 - 10 Mol% darstellen. Diese können z.B. Carbonsäuremethylester und/oder Methylen sulfonatstrukturen sein.

Der Polymerisationsgrad beträgt n = 50 bis 3x10³.



40 Das erfindungsgemäße Copolymer der allgemeinen Formel I liegt als farbloses rieselfähiges Pulver vor. Das Polymer ist im pH-Bereich 4 bis 11 unlöslich und besitzt eine feinporige Oberfläche. Es kann durch Säure- oder Laugenbehandlung in den gelösten Zustand überführt werden.

45 Das entstandene Copolymer ist weiterhin dadurch charakterisiert, daß es sich durch Säure- oder Laugeneinfluß unter Bildung von Carboxylgruppen chemisch verändert.

Das Polymer ist anhand der Elementaranalyse sowie durch seine Molmasse, die $2,25 \times 10^4$ bis $1,6 \times 10^6$ beträgt, und die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure oder Natronlauge nachweisbar charakterisiert.

5 Die chemische Struktur lässt sich anhand der Elementaranalyse, durch IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie nachweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durchgeführt, indem das gewünschte Copolymer in einer Einstufenreaktion durch Modifizierung von Polyacrylnitril (PAN) oder Acrylnitrilcopolymeren der Molmasse $> 15\ 000$ bis 1×10^6 Dalton mit Hydroxylamin (HYA) im Molverhältnis 1:1 bis 1:2,5 in einer wässrigen Salzlösung von pH = 5,5 bis 8 mit 1,0 bis 11,25 Mol Salz/Mol PAN hergestellt wird. Dabei gelingt es, das hochmolekulare PAN in der wässrigen Phase nahezu vollständig umzusetzen und damit einen hohen Anteil an den für das Copolymer charakteristischen Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäuregruppen zu erhalten. Für die Verfahrensweise wird eine Hydroxylaminsulfatlösung ggf. durch Zusatz von Salz auf die angegebene Elektrolytkonzentration eingestellt und das PAN anschließend bei einem pH-Wert der Salzlösung zwischen 5,5 und 8 pulverförmig als Homo- oder als Copolymer zugegeben, wobei das Mischungsverhältnis 1:1 bis 2,5:1 Mol Hydroxylamin pro Mol Nitrit beträgt. Die Durchmischung kann bei der Umsetzung durch Konvektion oder mechanisches Rühren bei 323 bis 383 K im Verlauf von 10 bis 600 min erfolgen. Das Reaktionsprodukt ist zu isolieren (z.B. filtrieren, zentrifugieren, abpressen) und mit der doppelten bis 10fachen Menge Wasser zu waschen. Es ist dann ohne weitere Behandlung oder nach Trocknung verwendbar. Die Einstellung der Salzlösung auf den für die erfindungsgemäße Arbeitsweise notwendigen pH-Wert erfolgt in üblicher Weise mit einem basischen Stoff, z.B. Alkali- oder Ammoniumhydroxyd. Der Einsatz des Hydroxylamins kann als technische Lösung, reines Salz oder Lösung mit Neutralsalzzusatz erfolgen.

35 Das erfindungsgemäß hergestellte Copolymer eignet sich im pH-Bereich 4 bis 11 hervorragend als Flockungs- und Abtrennungsmittel für suspendierte organische und/oder anorganische Feststoffe mit Feststoffgehalten bis zu 10 g/l und organische oder anorganische lösliche Substanzen.

Dazu wird eine klare 0,1 bis 3%ige saure oder basische Lösung des erfindungsgemäßen Copolymers in Wirkstoffmengen $\geq 0,5$ mg/l dem zu reinigenden Wasser zugegeben und bei Temperaturen zwischen 273 und 373 K vorzugsweise > 273 bis < 333 K geflockt. 45 Die Wirkstoffmenge hängt von der Konzentration und Ladung der abzutrennenden Stoffe im Wasser ab. wobei es vorteilhaft ist von kleineren Mengen der Flockungsmittellösung auszugehen.

die je nach abzutrennender Substanz ggfs. erhöht werden können. Innerhalb weniger Minuten kann eine intensive Klärung des Wassers beobachtet werden. Die Abtrennung der Klarphase von dem Schlamm kann in handelsüblichen Einrichtungen erfolgen, wie sie aus der Abwasserreinigung bekannt sind.

5 Zur Herstellung der Flockungsmittel-Lösung wird das farblose Pulver in verdünnten Mineral- oder organischen Säuren mit pH-Werten von 1,1 bis 3 oder in Basen aufgelöst. Geeignet sind 0,03 bis 1,0 N Salzsäure, 0,03 bis 0,1 N Salpetersäure, 0,2 10 bis 2 N Phosphorsäure, 0,2 bis 1 N Ameisensäure, 0,5 bis 2 N Essigsäure, 0,25 bis 2 N Oxalsäure, 0,5 bis 1,0 N Zitronensäure, 0,1 bis 1,0 N Kali- oder Natronlauge.

15 Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Flockungsmittellösung lassen sich organische und/oder anorganische suspendierte Feststoffe $<100 \mu\text{m}$, z. B. Kolloide, Farbstoffpigmente oder Kohlepartikel, und/oder organische oder anorganische wasserlösliche Substanzen einfach und schnell ohne Nachfällerscheinungen bei hoher Sedimentationsgeschwindigkeit abtrennen. Dabei ist die Lösung mindestens 20 Tage bei 293 K lagerstabil. 20 Abtrennen lassen sich auch organische wasserlösliche Substanzen mit Molmassen $> 200 \text{ g/Mol}$ und mit polaren funktionellen Gruppen, z. B. Farbstoffe, und Zwischenprodukte der organischen Synthese. Da die Polymere vollständig sedimentieren, wird die Umwelt nicht durch eventuell überdosierte Flockungsmittel, wie bei Flockulanten möglich, belastet.

25 Durch Zusatz polyvalenter Anionen bzw. Kationen ist eine Erweiterung des pH-Bereiches auf pH = 2 bis 12 möglich. Dabei kann man sowohl die Sulfationen oder Erdalkalitionen enthaltende Lösung gezielt der Lösung des erfindungsgemäßen Copolymers 30 zugeben und beide Lösungen intensiv vermischen, als auch die in löslicher oder in fester Form vorliegenden Erdalkalisalze und das eingesetzte Copolymer getrennt der zu flockenden wässrigen Suspension zusetzen.

35 Folgende Beispiele belegen die erfindungsgemäße Lösung:

Beispiel 1

40 10,6 g PAN-Pulver der Molmasse 200 000 werden in 45 ml H_2O dispergiert und in einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler und Einfüllstutzen auf eine Temperatur von 348 K erwärmt. 150 ml einer 1 molaren Hydroxylammoniumsulfatlösung werden mit 49,5 g Ammoniumsulfat versetzt. Durch Zugabe von 50 ml 6 M Natronlauge wird der Reaktions-pH-Wert von 6,7 eingestellt. Man erhält auf diese Weise eine Gesamtsalzkonzentration von 7,8 Mol Ionen (Na^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-}) pro Mol Nitril im Reaktionssystem. Unter Rühren gibt man die auf 348 K erwärmte

Hydroxylammoniumsulfatlösung o.g. Zusammensetzung zu der PAN-Dispersion und trennt nach Ablauf einer Reaktionszeit von $t = 300$ min das dispergierte Reaktionsprodukt ab.

Nach Waschen mit insgesamt 500 ml H_2O und anschließender 5 Filtration erhält man ein farbloses, rieselfähiges Produkt mit einem Feststoffgehalt von ca. 50 %. Das polymere Reaktionsprodukt mit der Molmasse 330 000 (Polymerisationsgrad $n = 1,8 \times 10^3$) ist durch folgendes Molverhältnis der funktionellen Gruppen charakterisiert:

10 Acrylamidoxim: 45 Mol-%

Acrylhydroxamsäure: 55 Mol-%

Das Polymer ist löslich in verdünnten Säuren und Laugen und eignet sich zum Einsatz als Primärflockungsmittel.

15 Beispiel 2

Tabelle 1 zeigt weitere Polymere in ihrer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die nach dem in Beispiel 1 angegebenen Reaktionsverlauf, aber unter den angegebenen veränderten Reaktionsbedingungen hergestellt wurden. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte durch Zugabe von Natron- oder Kalilauge bzw. von Ammoniak. Die Ionenkonzentration wurde durch Zugabe von festem Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Kaliumsulfat oder der entsprechenden Chloride bzw. Acetate eingestellt. Es entstehen 20 in allen Fällen pulvelförmige Polymere mit guten Löslichkeitseigenschaften in verdünnten Säuren und Laugen.

25 Tabelle 1: Ansatzparameter für die Umsetzung von PAN mit 2 N Hydroxylaminsalzlösungen

30	Molverh. PAN:NH ₂ OH	Temp. (K)	pH-Wert	Mol Ionen/ Mol Nitril	Polymerstruktur	
					Acrylamid- oxim	Acrylhydro- xamsäure
	1:1	348	6,7	1	25	75
35	1:1,5	348	6,6	3	30	70
	1:2,5	348	7,0	3,75	55	45
	1:1	323	5,5	10,0	10	90
	1:1,6	348	6,7	8,0	40	60
	1:2,5	383	7,0	3,75	90	10
40	1:2	333	5,5	5,0	45	55
	1:1,5	348	6,5	5,0	60	40
	1:1	348	8,0	1,0	55	45
	1:1,5	353	6,7	3,0	60	40
	1:2	348	7,0	6,5	75	25
45	1:1,5	348	7,5	10,0	35	65
	1:1,6	353	6,5	11,25	25	75

Die Reaktionszeit ist bei diesen Umsetzungen jeweils so zu wählen, daß mindestens 95 % der Nitrilgruppen mit Hydroxylamin umgesetzt werden.

5 Beispiel 3

10 g eines Acrylnitril-Allylsulfonat-Acrysäuremethylester-Copolymeren (93:1:6 Mol-%) der Molmasse 1×10^6 werden in 50 ml H₂O dispergiert. 200 ml einer 1 M Hydroxylammoniumsulfatlösung werden mit 50 ml 6 M Natronlauge auf pH 7,2 eingestellt und in einem Doppelmantelreaktionsgefäß mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler auf 80 °C erwärmt. Unter Rühren gibt man die Polymersuspension zu und trennt nach Ablauf der Reaktionszeit von 240 min das Produkt ab. Nach dem Waschen mit 500 ml Wasser und anschließender Filtration erhält man ein farbloses Polymergranulat mit einem Wassergehalt von ca. 60 % und einer auf den folgenden Struktureinheiten basierenden chemischen Zusammensetzung:

Acrylhydroxamsäure: 75 %
20 Acrylamidoxim: 18 %
Allylsulfonat: 1 %
Acrysäuremethylester: 6 %

Beispiel 4

25 10,6 g hochmolekulares PAN-Pulver ($M > 150\,000$) wird in 45 ml H₂O dispergiert und in einem 3-Hals-Rundkolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler auf eine Temperatur von 353 K erwärmt. 20,85 g Hydroxylaminhydrochlorid werden zusammen mit 30 42,6 g Natriumsulfat und 39,6 g Ammoniumsulfat in 200 ml Wasser gelöst. Durch Zugabe von 26 ml 33%iger Natronlauge wird diese Lösung auf einen pH-Wert von 6,7 eingestellt.

Unter Rühren mit 0,1 kWh l⁻¹ wird die Hydroxylaminlösung in das Reaktionsgefäß gegeben und nach Ablauf der Umsetzung nach 35 $t = 450$ min das Produkt abgetrennt und gewaschen. Nach Filtern unter Vakuum erhält man ein weißes, feinkörniges Polymer mit einem Wassergehalt von 45 % und einer auf folgenden Struktureinheiten basierenden chemischen Zusammensetzung:

Acrylhydroxamsäure: 75 %
40 Acrylamidoxim: 25 %

Beispiel 5

In einem Doppelmantelreaktionsgefäß werden 9,83 g NH₂OH.HCl 45 gelöst in 70 ml 1 N NaOH (pH = 7). auf eine Temperatur von 373 K erwärmt. Unter Rühren gibt man eine Dispersion von 3 g PAN-Pulver des Polymerisationsgrades $n = 150$ in 100 ml H₂O der

Temperatur 373 K zu und trennt das gebildete Reaktionsprodukt nach Ablauf der Reaktionszeit von 600 min ab.

Man erhält ein farbloses, pulverförmiges Produkt, dessen salzaure Lösung mit Eisen-III-ionen einen intensiv rotbraunen 5 Farbkomplex bildet.

Beispiel 6

10 Eine Kaolinsuspension mit einem Feststoffgehalt von 10 g/l und einer Wassertemperatur von 293 K wird mit einer 3%igen Flockungsmittellösung in 0,5 N HCl versetzt, so daß die dosierte Flockungsmittelmenge 20 mg/l beträgt. Das verwendete Flockungsmittel enthält folgende molare Anteile der Comonomer-glieder:

15 40 % Acrylamidoxim
60 % Acrylhydroxamsäure

20 Die Sedimentation der Suspension wird anhand der erreichten Lichtdurchlässigkeit spektroskopisch verfolgt, und zwar in der mit Flockungsmittel behandelten (Reihe a) und der unbehandelten Suspension (Reihe b). Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	Sedimentationszeit (min)	Reinigungseffekt (%)	
		Reihe a	Reihe b
25	1	3	0
	2	30	0
	3	60	0,5
	4	75	1,5
30	5	80	3
	10	92,5	9
	12	95	10

35 Während die unbehandelte Suspension praktisch nicht allein sedimentiert und die Lichtdurchlässigkeit nur um 10 % zunimmt. wird in der mit der Flockungsmittellösung behandelten Suspension eine schnelle und weitgehende Sedimentation erreicht. die in einer Transparenzzunahme von 95 % zu erkennen ist.

40 Beispiel 7

Zu einer Kohletrübe mit einem Gehalt an suspendierten Feststoffen von 2 g/l werden unter guter Durchmischung 10 mg/l Flockungsmittel in Form der 0,1 %igen Lösung in n/10 Salzsäure 45 dosiert. Das Flockungsmittel enthält folgende Molanteile der Comonomergruppen:

75 % Acrylamidoxim
25 % Acrylhydroxamsäure

Der Kläreffekt wird abhängig von der Sedimentationszeit beurteilt.

	Sedimentationszeit (min)	Transparenz (%)	
		geflockt	unbehandelt
10	1	12	1
	2	73	2
	3	86	3,5
	4	87	5
15	10	91	17

Nach Zusatz des Flockungsmittels erfolgt eine rasche Ausbildung voluminöser Flocken, die schnell sedimentieren und deren Größe, aus Sedimentationsmessungen berechnet, im Mittel 30 μm betragen.

Beispiel 8

In einer Reihe von Versuchen zur Flockung von Schlämmkreidesuspensionen mit 1 g/l Feststoff werden Flockungsmittel getestet, die sich in der Zusammensetzung der flockungsbbeeinflussenden Gruppen unterscheiden. Die Einsatzmenge des Flockungsmittels beträgt jeweils 20 mg/l, d.h. 2 ml einer 1%igen Lösung des Polymers in n/10 Salzsäure auf 1 l Schlämmkreidesuspension. Der Reinigungseffekt wird anhand der Zunahme der Transparenz in der Suspension nach 10 min Sedimentationszeit ermittelt.

35	Versuch	Mol-% der eigenschaftsbest.		Reinigungseffekt (%)	
		Copolymeranteile			
		Acrylamidoxim	Acrylhydroxams.		
40	1	90	10	80	
	2	75	25	70	
	3	50	50	90	
	4	25	75	80	
	5	10	90	85	

Beispiel 9

Eine in Beispiel 8 beschriebene Schlämmkreidesuspension wird mit einem Flockungsmittel geflockt, dessen Zusammensetzung und Dosierung der des Versuches 3 in Beispiel 8 entspricht, wobei dieses Flockungsmittel in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst und dann zur Flockung verwendet wird, um den Einfluß des Lösungsmittels auf das Flockungsergebnis charakterisieren zu können.

10

Lösungsmittel	Reinigungseffekt (%)
---------------	----------------------

0,03 N HCl	82
0,03 N HNO ₃	76
15 0,1 N HNO ₃	78
0,2 N H ₃ PO ₄	80
2,0 N H ₃ PO ₄	75
0,2 N Ameisensäure	80
1,0 N "	80
20 0,5 N Essigäure	79
2,0 N "	80
0,2 N Oxalsäure	81
0,5 N Zitronensäure	79
1,0 N "	78
25 0,1 N Natronlauge	63
0,1 N Kalilauge	54

Die Bestimmung des Reinigungseffektes erfolgt jeweils anhand der Lichtdurchlässigkeit der Suspension nach 10 min Sedimentationszeit.

Beispiel 10

Eine Suspension entsprechend Beispiel 8 wird mit einem Flockungsmittel (entsprechend Versuch 3, Beispiel 8) geflockt. Das Flockungsmittel wird dazu in unterschiedlicher Dosierung der 1 %igen Lösung in n/10 Salzsäure verwendet.

Dosierung des Flockungsmittels (ppm)	Reinigungseffekt
--------------------------------------	------------------

0,5	26
10	76
100	92
45 1000	95
10000	99

Die Bestimmung des Reinigungseffektes erfolgt jeweils anhand der Lichtdurchlässigkeit der Suspension nach 10 min Sedimentationszeit.

5 Beispiel 11

Analog zu Beispiel 6 werden Kaolinsuspensionen bei unterschiedlichen Temperaturen geflockt. Folgende Ergebnisse wurden nach 10 min Sedimentationszeit erhalten:

	Temperatur (K)	Reinigungseffekt (%)	
		Reihe a	Reihe b
	273	75,8	0
15	293	92,5	9
	333	95,0	15
	373	95,0	25

a = geflockt
b = unbehandelt

20 Beispiel 12

Neutralen Standardlösungen von Farbstoffen (100 mg/l) setzt man eine 1 %ige Lösung des Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymers in 0,1 N Salzsäure unter Durchmischung zu, lässt sedimentieren und bestimmt den Gehalt an Farbstoff in der überstehenden Flüssigkeit nach Filtration über ein Papierfilter quantitativ durch Kolorimetrie. Der Reinigungseffekt wird anhand von Eichkurven aus der verbliebenen Substanzkonzentration errechnet. Das verwendete Copolymer enthält folgende molare Anteile der Comonomerglieder:

60 % Acrylamidoxim
40 % Acrylhydroxamsäure

35 Folgende Reinigungseffekte (RE) wurden in den Farbstofflösungen nach 20 min Sedimentationszeit erzielt:

	Farbstoff	Einsatzmenge des	
		Acrylamidoxim- Copolymers (mg/l)	RE (%)
	Crypurrot	100	53,6
	(Wasserschad- stoff, Kat.I)	200	52,5
		400	46,1
45		600	52,5
		1000	60,1

Columbia-	100	95,0
echtschwarz	200	97,6
	400	98,9
	600	98,9
5	1000	99,7
	10000	100

Beispiel 13

10 Zu einer Lösung von 0,1 g/l Methylenblau wird die 0,1 %ige Lösung des in Beispiel 12 genannten Copolymers in n/10 Natronlauge gegeben und durchmischt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und die Konzentration der Methylenblaulösung 15 durch Kolorimetrie unter Verwendung einer Eichkurve bestimmt.

Folgender Reinigungseffekt wurde danach in der Farbstofflösung erzielt:

20	Einsatzmenge des Copolymers (mg/l)	RE (%)
	50	< 20
25	200	55
	500	80
	1000	95,5
	10000	98

30

Beispiel 14

35 Lösungen von Columbiaechtscharlach in Wasser (100 mg/l) werden mit Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsaure-Copolymeren verschiedener Comonomerzusammensetzung versetzt, wobei die Polymere jeweils als 3 %ige Lösung in 0,5 N Salzsäure bei 293 K verwendet und je 600 ppm dosiert werden. Nach grundlicher Durchmischung wird nach 30 min Sedimentation abfiltriert und die Konzentration an Columbiaechtscharlach kolorimetrisch unter Verwendung einer vorher aufgestellten Eichkurve bestimmt. Es ergeben sich folgende Abtrenneffekte des Farbstoffes:

Versuch Mol-% der Copolymerkomponente Farbstoffabtrennung (%)

Acrylamidoxim Acrylhydroxamsäure

5	1	90	10	75
	2	75	25	60
	3	50	50	70
	4	40	60	80
	5	30	70	60
10	6	20	80	70
	7	10	90	80

Beispiel 15

Bei Versuchen zur Flockung von Schlämmkreidesuspensionen mit 1 g/l Feststoff werden Flockungsmittel getestet, die außen Acrylamidoxim- und Acrylhydroxamsäuregruppen noch Ester- oder Sulfonatstrukturen aufweisen. Die Einsatzmenge des Flockungsmittels beträgt jeweils 20 mg/l. Die Flockung wird anhand der Zunahme der Transparenz in der Suspension verfolgt. Der Reinigungseffekt wurde nach 10 min Sedimentationszeit bestimmt.

25	Versuch	Comonomeranteile				Reinigungs- effekt (%)	a = Acrylhydroxams. b = Acrylamidoxim c = Allylsulfonat d = Methacrylsäure- ester
		a	b	c	d		
	1	60	40			83	
	2	62	30	1	7	78	
	3	65	25		10	75	

30

Beispiel 16

Eine Dispersion des Farbstoffes "Brillantblau" der Anthra-35 chinonreihe (100 mg/l) wird mit unterschiedlichen Mengen der 1%igen Lösung eines Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymer (60:40) in 0,1 N HCl behandelt. Nach 10 min Sedimentationszeit wurden kolorimetrisch folgende Reinigungseffekte ermittelt:

40 Einsatzmenge des RE
Copolymers (mg/l) (%)

	10	15
	100	65
45	400	85
	800	95
	1500	99

Beispiel 17

5 Schwermetallsalzlösungen unterschiedlicher Metallionenkonzentrationen wurden bei verschiedenen pH-Werten mit unterschiedlichen Flockungsmittelmengen behandelt. Dazu wurde eine 1%ige Lösung eines Acrylamidoim-Acrylhydroxamsäure-Copolymers (75:25 Mol-%) in 0,1 N Salzsäure zu 100 ml der Metallsalzlösung dosiert und nach Abtrennen der gebildeten Flocken im Filtrat der Gehalt an Schwermetall polarographisch oder komplexometrisch bestimmt.

Metall	Konz. der Metallsalz-lösung	pH-Wert der Metallsalzlösung	Einsatzmenge des Flockungsmittels		Abgetrennte Metallmenge (%)
			der Metall- salzlösung	(mg/l)	
15 Cu^{2+}	10^{-4} Mol/l	8,0	100	100	100
	10^{-2} Mol/l	8,0	100	100	100
20 Ni^{2+}	10^{-4} Mol/l	8,0	100	60	
25 Zn^{2+}	10^{-2} Mol/l	7,0	100	75	
Cd^{2+}	10^{-2} Mol/l	8,0	100	97	
Pb^{2+}	10^{-2} Mol/l	7,0	100	88	

Beispiel 18

Flockung von Kaolinsuspensionen ab pH = 2

30 Eine Kaolinsuspension mit 2 g Kaolin/l in Wasser mit einer Gesamthärte von 6°dH ist nach mehrstündigem Aufschwammen bei 20 °C über 1 Stunde stabil. Diese Suspension, die auf den gewünschten pH-Wert eingestellt war, wurde durch Zusatz von 35 1%iger Flockungsmittellösung nach Beispiel 6. der Sulfationen in den angegebenen Konzentrationen zugesetzt wurden, geflockt.

Flockungsmittel- losung	gelöst in Kalium- sulfatzusatz mol/g FM	pH-Wert	Suspension	
			nach Zugabe	Transparenz (%)
40	20 mg/l	N/10 NaOH	-	40
	20 mg/l	N/10 NaOH	0,04	70
	100 mg/l	N/10 NaOH	0,1	75
	100 mg/l	N/10 NaOH	0,01	60
	20 mg/l	N/10 NaOH	-	50
	20 mg/l	N/10 NaOH	0,05	70

Die Messungen wurden in 100 ml Lange-Kolorimeter-Küvetten vorgenommen, in denen zur Durchmischung des Flockungsmittels mit einem Magnetanker gerührt werden konnte. Die Transparenz in der Kuvette wurde nach 2 min Sedimentationsphase der geflockten Suspension bestimmt.

Beispiel 19

10 Flockung von Kaolinsuspensionen bis pH = 12

Eine Kaolinsuspension mit 2 g Kaolin/l in weichem Wasser (Gesamthärte 6°dH) wird nach mehrstündigem Aufschwärmen bei 20 °C verwendet. Diese Suspension, die auf den gewünschten pH-Wert eingestellt wurde, ist über eine Stunde stabil. Sie simuliert ein Abwasser und wird durch Zusatz von 1-proz. Flockungsmittellösungen nach Beispiel 6, denen Erdalkalizalze in der angegebenen Konzentration zugesetzt werden, geflockt.

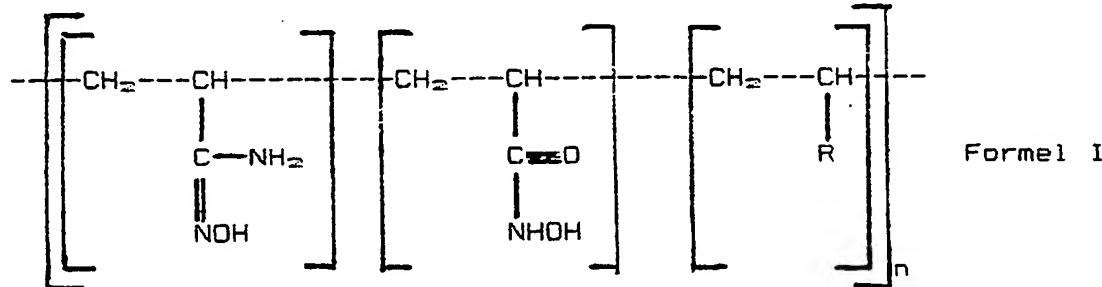
20 Flockungs- gelöst in Me²⁺-Salz pH-Wert Suspension
mittellösung mol/g FM nach Zu- Transparenz
gabe (%)

100 mg/l	N/10 NaOH	-	11,5	keine Flockg.
25 100 mg/l	N/10 HCl	-	11,5	39,5
100 mg/l	N/10 HCl	0,025 Ca ²⁺	11,5	79,5
20 mg/l	N/10 HCl	0,025 Ca ²⁺	11,5	75,0
100 mg/l	N/10 HCl	0,1 Ca ²⁺	12,0	80,0
100 mg/l	N/10 HCl	0,001 Ca ²⁺	12,0	70,0
30 100 mg/l	N/10 HCl	0,1 Sr ²⁺	10,5	85,0
100 mg/l	N/10 HCl	0,1 Ca ²⁺	10,2	90,0
500 mg/l	N/10 HCl	0,1 Ca ²⁺	12,0	85,0
1000 mg/l	N/10 HCl	0,1 Ca ²⁺	12,0	95,0

35 Die Messungen wurden in einer 100 ml Lange-Kolorimeter-Kuvette vorgenommen, in der zur Durchmischung des Flockungsmittels mit einem Magnetanker gerührt werden konnte. Die Transparenz in der Kuvette wurde nach 2 min Sedimentationsphase der geflockten Suspension bestimmt.

Patentansprüche

1. Neue hochpolymere Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymeren auf Basis von Polyacrylnitril oder Polyacrylnitril-Copolymeren der Molmasse >15000, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren entsprechend der Struktur nach Formel I



Acrylamidoxim- und Acrylhydroxamsäuregruppen in Anteilen von je 10 bis 90 Mol% bei einem Polymerisationsgrad von $n = 50$ bis 3×10^3 sowie gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen R enthalten, die

20

$R_1 = C \equiv N < 5$ Mol-% und/oder

$R_2 = \text{Ester- und/oder Sulfonatstrukturen zwischen } 0,1 \text{ und } 10 \text{ Mol-}%$ sind,

wobei die Copolymeren im pH-Bereich 4 bis 11 wasserunlöslich vorliegen.

25

2. Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Esterstrukturen Carbonsäuremethylester sind.

30

3. Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonatstrukturen Methylensulfonatstrukturen sind.

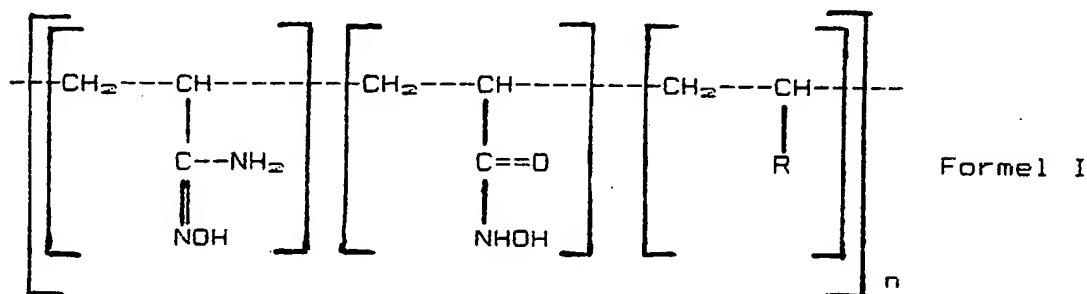
35

4. Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren als farbloses rieselfähiges Produkt vorliegen.

40

5. Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren in verdünnten Säuren oder Laugen löslich sind und in diesen Medien Carboxylgruppen ausbilden.

6. Verfahren zur Herstellung von neuen hochmolekularen Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymeren mit Acrylamidoximgruppen von 10 bis 90 Mol-%, Acrylhydroxamsäureäuregruppen von 10 bis 90 Mol-% und einem Polymerisationsgrad $n = 50$ bis 3×10^6 der allgemeinen Formel I,



wobei gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen R auftreten, die

$R_1 = CN < 5\text{ Mol\%}$ und/oder

$R_2 = \text{Ester- und/oder Sulfonatstrukturen } 0,1 \text{ bis } 10 \text{ Mol\%}$ sind,

durch Modifizierung von Polyacrylnitril oder PAN-Copolymeren mit Hydroxylamin, dadurch gekennzeichnet, daß eine auf einen pH-Wert von 5,5 bis 8 eingestellte Hydroxylaminlösung und PAN der Molmasse > 15000 bis 10^6 Dalton als Homo- oder als Copolymer im Molverhältnis 1:1 bis 2,5:1 in einer Einstufenreaktion in wässriger Phase in Gegenwart von 1,0 bis 11,25 Mol Salz pro Mol PAN unter Durchmischung bis zu mindestens 95 %igem Nitrilgruppenumsatz bei 323 bis 383 K umgesetzt werden und das entstehende Produkt anschließend in bekannter Weise gewaschen, isoliert und getrocknet wird.

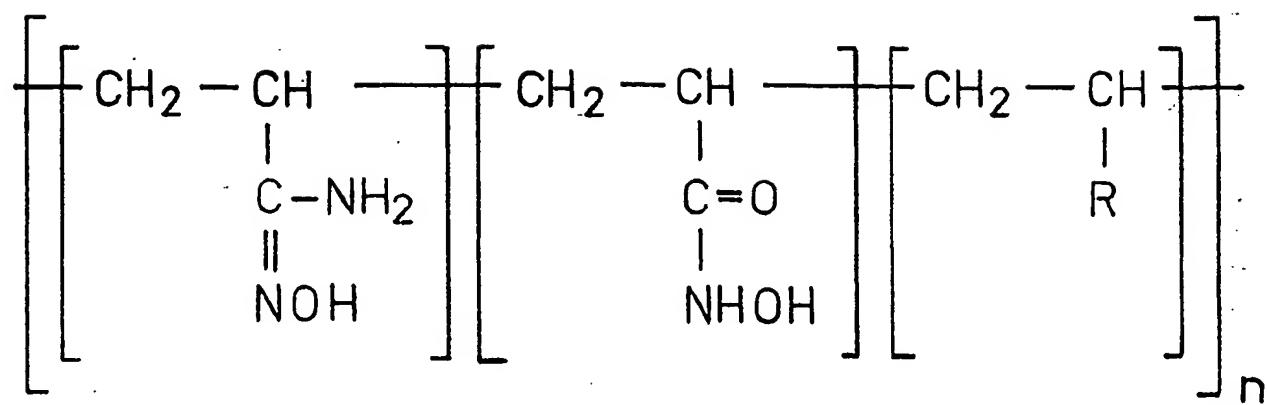
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die entstehenden Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere in verdünnter Salz-, Salpeter-, Phosphor-, Essig-, Oxal- oder Zitronensaure aufgelöst werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die entstehenden Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere in verdünnter Natron- oder Kalilauge aufgelöst werden.

9. Verwendung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5, zum Abtrennen von suspendierten Feststoffen < 100 μ m und/oder gelösten Substanzen in Wirkstoffmengen der Flockungsmittellosung von 0,5 bis 5 10 000 mg/l Wasser bei pH-Werten von 4 bis 11.
10. Verwendung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt im Wasser bis zu 10 g/l beträgt.
11. Verwendung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Flockungs- und Adsorptionsmittel im pH-Bereich \geq 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu behandelnden Wasser eine klare 0,1 bis 3%ige saure oder basische Lösung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere und eine Sulfationen enthaltende Lösung oder eine alkalische Flockungsmittellosung, die das Sulfat in Form eines löslichen Salzes in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Mol Sulfat/g Flockungsmittel enthält, zugesetzt werden.
12. Verwendung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Flockungs- und Adsorptionsmittel im pH-Bereich \leq 12, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu behandelnden Wasser eine klare 0,1 bis 3%ige saure oder basische Lösung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere und eine Erdalkalitionen enthaltende Lösung oder eine saure Flockungsmittellosung, die die Erdalkalitionen in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Mol Metallion/g Flockungsmittel enthält, zugesetzt werden.

1/1

Formel I



THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08F 8/32, C02F 1/56		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/18026 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. November 1991 (28.11.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE91/00403		(72) Erfinder: DIETRICH, Klaus (verstorben).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Mai 1991 (14.05.91)		(74) Gemeinsamer Vertreter: INSTITUT FÜR POLYMEREN-CHEMIE "ERICH CORRENS"; Patentbüro, Kantstr. 55, D-1530 Teltow-Seehof (DE).	
(30) Prioritätsdaten: AP C08F/340 809-7 18. Mai 1990 (18.05.90) DD P 40 16 543.4-44 18. Mai 1990 (18.05.90) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.	
(71) Anmelder (nur für US): DIETRICH, Ina (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; DIETRICH, Michael (Erbe des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Bodestr. 2 d, D-1530 Teltow (DE). DIETRICH, Axel (Erbe des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Sedanstr. 41, D-7900 Ulm (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR POLYMEREN-CHEMIE "ERICH CORRENS" [DE/DE]; Kantstr. 55, D-1530 Teltow-Seehof (DE).		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 9. Januar 1992 (09.01.92)	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GOHLKE, Ulrich [DE/DE]; Dobrowolskistr. 30, D-1597 Potsdam (DE). OTTO, Andreas [DE/DE]; Wiesenstr. 7, D-1530 Teltow (DE). JOBMANN, Monika [DE/DE]; E.-E.-Kisch-Str. 91, D-1090 Berlin (DE). BISCHOFF, Carmen [DE/DE]; Ernst-Thälmann-Str. 117 d, D-1530 Teltow (DE). WOTZKA, Joerg [DE/DE]; Waltersdorferstr. 13, D-1183 Berlin (DE). STARKE, Wolfgang [DE/DE]; Kiegholzstr. 166 b, D-1195 Berlin (DE). RÖTHER, Gudrun [DE/DE]; Hubertusstamm 75, D-1597 Postdam (DE). DAUTZENBERG, Herbert [DE/DE]; Isarstr. 88, D-1530 Teltow (DE).			

(54) Title: NOVEL ACRYLAMIDOXIM-ACRYLHYDROXAM ACID COPOLYMERS, PROCESS FOR MAKING THEM AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: NEUE ACRYLAMIDOXIM-ACRYLHYDROXAMSÄURE-COPOLYMERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention relates to novel acrylamidoxim-acrylhydroxam acid copolymers, a process for making them and their use as primary flocculation agents for water treatment. Using technically simple reaction methods, copolymers are obtained which are insoluble in water over a wide pH range and contain a high proportion of the amidoxim and hydroxam acid groups typical of the copolymer with a molar mass > 15,000. The copolymers of the invention are made by heating polyacryl nitrile with a hydroxyl amine solution set at a pH of 5.5 to 8 in the molar ratio 1:1 to 2.5:1 in the aqueous phase in the presence of 1.0 to 11.25 mol salt per mol PAN with mixing up to the reaction of at least 95 % of the nitrile groups, and then washed, isolated and dried in the known way, and taking the powder produced to the soluble state, if necessary by treatment with acid or alkali.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Primärflockungsmittel für die Wasserreinigung. Bei technisch einfacher Reaktionsführung werden Copolymeren gewonnen, die in einem weiten pH-Bereich wasserunlöslich sind und einen hohen Anteil an den für das Copolymer charakteristischen Amidoxim- und Hydroxamsäure-Gruppen der Molmasse > 15 000 enthalten. Die erfahrungsgemäßen Copolymere werden hergestellt, indem Polyacrylnitril mit einer Hydroxylaminlösung, die auf einen pH-Wert von 5,5 bis 8 eingestellt wurde, im Molverhältnis 1:1 bis 2,5:1 in wässriger Phase in Gegenwart von 1,0 bis 11,25 Mol Salz pro Mol PAN unter Durchmischung bis zum mindestens 95 %igen Nitritgruppenumsatz erwärmt, anschließend in bekannter Weise gewaschen, isoliert und getrocknet und das entstandene Pulver ggf. durch Säure- oder Laugenbehandlung in den löslichen Zustand überführt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BC	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/DE 91/00403

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. ⁵ C 08 F 8/32; C 02 F 1/56

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
Int. Cl. ⁵	C 08 F
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category ⁹	Citation of Document, ¹⁰ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹¹	Relevant to Claim No. ¹²
Y	US, A, 2959574 (N.T. WOODBERRY) 8 November 1960 (cited in the application) see column 2; claims 1,2 --	1-12
Y	DE, A, 3630935 (CASELLA AG) 24 March 1988 (cited in the application) see claims 1-9 --	1-12
Y	US, A, 3345344 (C.A. FETSCHER) 3 October 1967 (cited in the application) see claims 1-3; example 1 --	1-12
A	US, A, 3063951 (F.L. SCHOUTEDEN) 13 November 1962 (cited in the application) see the whole document --	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, No. 24, December 1986, Columbus, Ohio, US; abstract No. 209909J, ITAGAKI, KOJI: 'CHELATING RESINS FOR METAL IONS' page 38; column R; & JP-A-61152706 (MITSUBISHI) see abstract --	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90 No. 12, March 1979, Columbus, Ohio, US; abstract No. 88278P, EGAWA, HIROAKI: 'CHELATING RESINS AND FIBRES FOR RECOVERY OF URANIUM FROM SEA WATER' page 30; column L; & JP-A- 78126088 see abstract --	1
A	FR, A, 2392040 (BAYER) 22 December 1978 & DE-A- 23924259 see claims 1-5 (cited in the application) --	1

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

14 November 1991 (14.11.91)

Date of Mailing of this International Search Report

2 December 1991 (02.12.91)

International Searching Authority

EUROPEAN PATENT OFFICE

Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. DE 9100403
SA 47358

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The numbers are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 14/11/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-2959574		None		
DE-A-3630935	24-03-88	None		
US-A-3345344		None		
US-A-3063951		None		
FR-A-2392040	22-12-78	DE-A- 2724259 BE-A- 867526 JP-A- 53147820 NL-A- 7805689	07-12-78 27-11-78 22-12-78 30-11-78	

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C08F8/32; C02F1/56

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprüftoff 7

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C08F

Recherchierte nicht zum Mindestprüftoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art ¹⁰	Kenzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	US,A,2 959 574 (N.T.WOODBERRY) 8. November 1960 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2; Ansprüche 1,2 ---	1-12
Y	DE,A,3 630 935 (CASSELLA AG) 24. März 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-9 ---	1-12
Y	US,A,3 345 344 (C.A.FETSCHER) 3. Oktober 1967 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3; Beispiel 1 ---	1-12
A	US,A,3 063 951 (F.L.SCHOUTEDEN) 13. November 1962 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1 -/-

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die gezeigt ist, dass ein Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu kann, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beigelegt werden soll oder die aus einem anderen bedeutsamen Grund angegeben ist (wie angeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mittlere Offenbarung, eine Beurteilung, eine Anstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "T" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "Z" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfundener Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundener Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann anhaltend ist
- "a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

2 14.NOVEMBER 1991

Abschlußdatum des Internationalen Recherchenberichts

02.12.91

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

PERMENTIER W.A.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 24, Dezember 1986, Columbus, Ohio, US; abstract no. 209909J, ITAGAKI, KOJI: 'CHELATING RESINS FOR METAL IONS' Seite 38 ; Spalte R ; & JP-A-61152706(MITSUBISHI) siehe Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 12, März 1979, Columbus, Ohio, US; abstract no. 88278P, EGAWA, HIROAKI: 'CHELATING RESINS AND FIBRES FOR RECOVERY OF URANIUM FROM SEA WATER' Seite 30 ; Spalte L ; & JP-A-78126088 siehe Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1
A	<p>FR,A,2 392 040 (BAYER) 22. Dezember 1978 &DE-A-23924259 siehe Ansprüche 1-5 in der Anmeldung erwähnt</p> <p>---</p>	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

DE 9100403
SA 47358

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

14/11/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-2959574		Keine	
DE-A-3630935	24-03-88	Keine	
US-A-3345344		Keine	
US-A-3063951		Keine	
FR-A-2392040	22-12-78	DE-A- 2724259 BE-A- 867526 JP-A- 53147820 NL-A- 7805689	07-12-78 27-11-78 22-12-78 30-11-78

THIS PAGE BLANK (USPTO)